

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-218917
 (43) Date of publication of application : 26.09.1991

(51) Int. Cl.

C01B 35/06

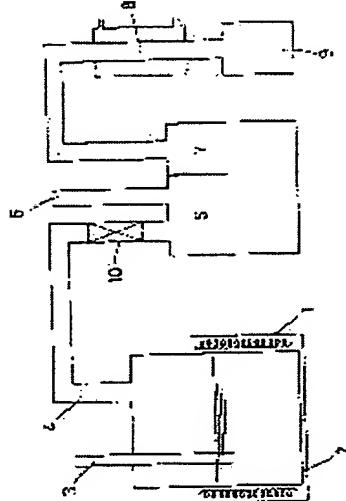
(21) Application number : 01-273393 (71) Applicant : HASHIMOTO KASEI KOGYO KK
 (22) Date of filing : 19.10.1989 (72) Inventor : OMI TADAHIRO
 MIKI MASAHIRO
 MAENO MATAGORO
 ISHIDA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF BORON TRICHLORIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To synthesize boron trichloride in high yield by continuously supplying aluminum trichloride and boron trichloride in a gas state to promote the reaction.

CONSTITUTION: For example, an aluminum chloride generator 2 is charged with metal aluminum blocks and preheated at 200-400° C with a heater 1. A vapor phase reactor 5 made of Ni, comprising a tubular hollow tower is preheated at 200-400° C, while a separator 7 is cooled with air and a cooler 8 is cooled with a coolant. Boron trichloride is continuously synthesized by supplying predetermined amts. of chlorine and boron trifluoride to the generator 2 and the reactor 5, respectively. The reaction of vapor phase $AlCl_3$ and vapor phase BF_3 proceeds very fast with the stoichiometric mixing proportion at a temp. higher than the temp. at which $AlCl_3$ can exist in a vapor phase, and the reaction completely terminates in a few seconds. Production of AlF_3 in a powdery state affects nothing on the process of the reaction. AlF_3 is stable under about 800° C which is the sublimation temp. and can be easily separated from the vapor phase reaction system. Moreover, AlF_3 shows no reactivity when mixed with the liquid phase of $AlCl_3$ produced by cooling, and can be separated by distillation of $AlCl_3$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

【物件名】

資料第2号

【添付書類】

203

資料第2号

⑧日本国特許庁(JP) ⑨特許出版公團
 ⑩公開特許公報(A) 平3-218917

④Int CL
C 01 B 35/08級別記号 廣内整理番号
6750-4C

⑤公開 平成3年(1991)8月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑥発明の名称 三塩化ホウ素の製造方法

⑦特 願 平1-273393
⑧出 願 平1(1989)10月19日

⑨発明者 大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
 ⑩発明者 三木 正博 大阪府大阪市阿倍野区南堀山1丁目23番14-821
 ⑪発明者 前野 又五郎 大阪府和泉市光風台2-42-8
 ⑫発明者 石田 隆史 大阪府堺市桃源台3丁23-2
 ⑬出願人 植木化成工業株式会社 大阪府堺市海山町7丁227番地
 ⑭代理人 井垣士尾 関 弘

明細書

1. 発明の名称

三塩化ホウ素の製造方法

2. 特許請求の範囲

① 気体の三塩化アルミニウムと三フッ化ホウ素を気相反応器に連続的に供給して反応せしめることにより三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

② アルミニウムと塩素及び/又は塩素化合物との反応で生成する気体の三塩化アルミニウムを気相反応器に連続的に供給して、連続的に供給される三フッ化ホウ素と反応せしめることにより三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

③ 塩素化合物が塩化水素及び/又はアルミニウムと反応する塩素化合物であることを特徴とする請求項第1項に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

④ 固体塩化アルミニウムを連続的に供給せしめ、気相反応器に連続的に供給し、三フッ化ホウ素

と反応せしめることにより、三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【前段上の利用分野】

本発明は半導体プロセス用のエッチング剤及びテッカ化ホウ素の製造原料として利用される高純度三塩化ホウ素の製造方法に関する。

【従来技術】

従来から三塩化ホウ素の製造方法については次の方法が知られている。

① 例えば特許第3019089号又は第9025138号明細書に記載の如く、三塩化ホウ素と塩素との混合物に500℃以上で塩素を反応させる方法。

② 例えば特公昭58-57356号明細書に記載の如くホウ酸を活性炭に吸着させた後、高純度塩素を反応させる方法。

③ 例えば特公昭51-89188号明細書に記載の如くアルカリ土類金属ホウ化物と塩化水素との反応。

40. J. Am. Chem. Soc., 62号1257頁(1940)並びにInorganic Synthesis 3巻 27~30頁に記載の如く、固体のハロゲン化アルミニウムを昇華温度で、三フッ化ホウ素と反応させる方法。但しこの方法ではハロゲンは塩素と異なり。

④及び⑤の方法は酸化ホウ素・炭酸・塩素系による合成方法であり、反応温度は一般に1000~1300℃の高温であり、改善された方法に於いても800~850℃である。反応系の材質は高温と塩素による腐食に対し苛酷な条件に耐えねばならない。更にこの方法ではキスゲン(EDCl₂)等の塩素系不純物の生成を避けることが出来ない。このキスゲンは三塩化ホウ素と沸点が近くしか異ならず、蒸留では除去できない。

⑤の方法は合成が困難であり高純度アルカリ土類ホウ化物を用意するので大量生産の工業的製法に適さない。

⑥の方法は三ハロゲン化アルミニウムをその昇華温度で加熱し、三フッ化ホウ素と反応させ三ハ

ウ素と同一反応器内に固相として存在しているために、基準温度で反応が進行し、生成するフッ化アルミニウムが固体の表面を被覆するために反応の繼續を妨げること。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は直接で三塩化アルミニウムと三フッ化ホウ素とを連続的に供給して反応を進行させ而収率で三塩化ホウ素を合成する製造方法及び装置を開発することである。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、固体又は熔融状態のアルミニウムに塩素、塩化水素及びノン又はアルミニウムと反応する塩素化合物とを連続的に供給反応させて、発生する気体三塩化アルミニウムを合成するか、又は三塩化アルミニウムを加熱昇華させて、気体三塩化アルミニウムを発生させ、これを気相反応器において三フッ化ホウ素と気相反応せしめる新しい装置を用いることにより、前記した諸課題を完全に解決出来ることを明らかにし、発明を完成することが出来た。

特開平3-218917(2)

ロゲン化ホウ素が得られる方法である。



この方法では0.5モルの三塩化アルミニウムを昇華させて、反応当量より大過剰の2モルの三フッ化ホウ素を用いて反応させ、三塩化アルミニウム当たりの収率は80%で三塩化ホウ素を得ているが、三フッ化ホウ素当たりの収率は極めて低く20%である。この方法を用いると未反応の三フッ化ホウ素を回収又は除外するための設備が必要となる。しかし三フッ化ホウ素は極めて強烈の酸性ガスであり、又蒸発中のホウ酸化物イオンはカルシウムイオンと反応しやすく、廃水処理に複雑な化学処理が必要である。

以上のような諸問題があるために、この反応は三塩化ホウ素の工業的製法として用いられることなく今日に至っている。発明者はこの反応を様々な面から詳細に検討した結果、工業的製法に用いられない原因は次の点にあることを説明するに至った。即ち、三塩化アルミニウムが三フッ化ホ

【発明の構成及び作用】

本発明は気体の三塩化アルミニウムと三フッ化ホウ素を連続的に気相反応させて三塩化ホウ素を合成する新製造方法である。

即ち、気相三塩化アルミニウムと気相三フッ化ホウ素の反応は化学量論比の混合比率(摩ル比)で、三塩化アルミニウムが、気相として存在する温度(180℃)以上に於いて、極めて迅速であり、砂漠で完全に反応することを見出した。

反応生成物としてフッ化アルミニウムが粉末状に生成することは、反応進行に何等の障害とならない。フッ化アルミニウムは約800℃以上で昇華する化合物であるが、それ以下の温度では安定な化合物であり、気相反応器から基盤に分離でき、又生成する三塩化アルミニウムの冷却液化槽に流入しても何等反応性はなく三塩化アルミニウムの蓄積により完全に分離される。

従来、固体の三塩化アルミニウムの昇華と三フッ化ホウ素との反応を同一反応器で行う方法は、本質的に連絡反応となり、生成フッ化アルミ

特開平3-218917(8)

ニウムが界面反応を阻害するため、界面活性と三フッ化ホウ素供給速度を極めて小さくせざるを得ず、三フッ化ホウ素を大過剰に用いて、しかも低收率であることと比較すると、本発明の気相合成法は、全く反応速度を一変するものである。
且該反応方法を例示すれば、180～200℃に加熱した固体アルミニウムに塩基、塩化水素及び／又はアルミニウムと反応する塩素化化合物を作用させると界面に三塩化アルミニウムが界面活性を100%で通常的に気体で発生していく。本発明においては、気体の三塩化アルミニウムを上記の方法で製造し、これをそのまま使用するだけばかりでなく、予め通常の方法で製造された固体の三塩化アルミニウムを以下の様にして使用することも出来る。即ち固体の三塩化アルミニウムを別途に界面させて気体とする。これを使用するだけである。更に詳しく説明すると、塩化アルミニウムを界面で使用する場合は、界面用の容器内で加熱により通常界面させ、気体の塩化アルミニウムを三フッ化ホウ素との反応容器に導入することである。

ニウム分離器と三塩化ホウ素冷却器からなる反応装置の組合せから成る三塩化ホウ素の製造装置である。即ち三塩化ホウ素受器である。尚この装置に於いて三塩化アルミニウム拔出管間にアルミニウム固体を充填したカラム部を設けることが出来る。これによりアルミニウムと塩素との反応で未反応の塩素が残存してもこの残存塩素はアルミニウムと反応して三塩化アルミニウムとなり、完全に三塩化アルミニウムに変換出来る。

また本発明において固体の塩化アルミニウムを界面させる場合には、第1図の装置において、反応器内で三塩化アルミニウムを加熱蒸発させれば良い。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。但し実施例は第1図のものを使用した。

実施例1

塩化アルミニウム発生器間に金属アルミニウム塊(約50g、塊)を充填し、200～400℃に加熱器IIIで予熱する。ニッケル製気相反応器の

三塩化ホウ素を製造する。このように界面と反応を分離することにより、塩化アルミニウム上に三フッ化ホウ素との反応生成物のフッ化アルミニウムが生成しないので反応が阻害されることなく、通常的に進行する。即ち $[AlCl_3]$ (気体) + BF_3 (気体)】気相反応方式によっているため不純物の含有は極めて少なく、又通常材料を用いる従来製法の如くキセゲンを削減することもない。

本発明において使用するアルミニウムと反応する塩素化合物とは、 CCl_4 、 C_2Cl_4 、 C_3Cl_4 、 ClF_3 、 SiH_2Cl_2 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 等を例示出来る。この場合でも反応系全体を通じて酸素が関与することが全くないため BCl_3 から分離しにくく CCl_4 が混入することは全くない。

本発明実施例に照し、その代表的な装置を例示すれば、第1図の通りである。即ち、加熱器I、発生器II、導入管III及び三塩化アルミニウム拔出管IVから成る三塩化アルミニウム発生装置及び三塩化アルミニウムと三フッ化ホウ素との気相反応器V、三フッ化ホウ素導入管VI、フッ化アル

は200～400℃に予熱された内径52.5mm、長さ400mmの管状空塔からなる。フッ化アルミニウム分離器IVは空冷され、冷却器IVは冷媒で-15～-25℃に冷結されている。発生器IIに塩素を気相反応器Vに三フッ化ホウ素を夫々流量制御器を用いて定量供給し、三塩化ホウ素を導入した結果、第1表に示される合計条件に対応する收率で三塩化ホウ素が合成された。

特開平3-218917(4)

表4 1 案

試験モル比	ガス供給速度		気相合成条件		ICl生成量	反応率	
	AlCl ₃ + MP ₂	AlCl ₃ 発生器 へのICl ₃ (mol) M ₂ (mol)	支焼速度	反応温度		Cl ₂ 率 (%)	MP ₂ 率 (%)
	mol ² /hr (mol ² /hr)	mol ² /hr (mol ² /hr)	cm/sec	°C	mol/hr (mol/hr)	%	%
1.00 ± 1.05	0.15 (6.70)	0.105 (4.60)	2.6	250	0.52 (4.45)	98.2	
	0.30 (13.38)	0.21 (9.30)	4.2	250	1.03 (8.70)	98.4	
	0.50 (40.10)	0.33 (16.10)	15.5	250	2.11 (20.50)	98.6	
	0.30 (13.38)	0.21 (9.30)	6.1	250	1.03 (8.70)	98.4	
1.00 ± 1.00	0.15 (6.70)	0.10 (4.47)	2.5	250	0.51 (4.35)	97.3	
	0.30 (13.38)	0.20 (9.93)	4.9	250	1.03 (8.70)	98.3	
	0.50 (40.10)	0.33 (16.70)	14.7	250	2.07 (20.17)	97.7	
	0.30 (13.38)	0.20 (9.93)	5.9	250	1.03 (8.70)	97.4	
1.05 ± 1.00	0.15 (6.70)	0.095 (4.26)	2.5	250	0.49 (4.10)		98.5
	0.30 (13.38)	0.19 (8.52)	4.8	250	0.99 (8.46)		98.5
	0.50 (40.10)	0.37 (20.25)	14.7	250	2.04 (20.89)		98.5
	0.30 (13.38)	0.19 (8.52)	5.9	250	0.98 (8.30)		98.5

実施例2

塩化アルミニウム発生器(2)はロードセル(重量測定装置)上に設置し、この中に固体の塩化アルミニウムを充填する。電気熱加熱方式(外部加熱及び内熱ヒーターに定電流を通じて加熱)又は外部加熱方式(発生器(2)に石英窓板を設けた外側からシグマ射により加熱)の何れかにより連続的に塩化アルミニウムを昇華させる。昇華した塩化アルミニウムは気相反応器(4)に導入し三フッ化ホウ素と気相反応させる。三フッ化ホウ素は複数個の管を用い、塩化アルミニウムの蒸発減少速度に対応させながら、定量供給し、三塩化ホウ素を連続的に合成した。結果を第2表に示した。

特願平3-218917(5)

実験 2 結果

AlCl ₃ 昇華方法	ガス供給速度		気相色調条件		BCl ₃ 生成量 kg/hr (mol/hr)	反応率	
	AlCl ₃ 昇華速度 kg/hr (mol/hr)	気相炉底器への AlCl ₃ 量	空塔速度	反応温度		AlCl ₃ 昇華 率 %	反応率 %
		kg ³ /hr (mol/hr)	cm ³ /sec	°C			
電熱方式	1.2 3.6	0.201 (0.200) 0.604 (0.603)	4.8 14.8	250 250	1.02 (0.700) 3.08 (0.500)	96.7 97.4	96.7 97.4
非昇華方法	1.2 3.6	0.201 (0.200) 0.604 (0.603)	4.8 14.8	250 250	1.03 (0.700) 3.07 (0.500)	97.4 97.0	97.1 97.0

実施例 3

実施例 1 の連続式合成装置を用い、塩化アルミニウム発生器に、塔器に投入してCCl₄又はSiCl₄を気相で連続供給し、金属アルミニウムと反応させて、塩化アルミニウムを発生させ、その他の条件は実施例 1 に準じて合成を行った。

CCl₄、SiCl₄のガス供給は、夫々充填したシリカゲルの外部加熱方式によった。結果を第 3 表に示した。

特開平3-218917(8)

第4表

導入系ガス	ガス供給速度		気液混合条件		AlCl ₃ 生成量	反応収率	
	導入系ガスのAlCl ₃ 生成量への供給 比(%)	導入系ガスへの供給 比(%)	空気速度	反応温度		導入系 ガス 量 L/h	AlCl ₃ 収率 %
He ² /hr (mol/hr)	He ² /hr (mol/hr)	cm/sec	°C	kg/hr (mol/hr)	%	%	
AlCl ₃ SiCl ₄	0.15 (6.70)	0.20 (6.80)	4.9	250	1.00 (6.50)	95.5	95.5
	0.15 (6.70)	0.20 (6.80)	4.9	250	1.00 (6.60)	95.6	95.6

比較例1

塩化アルミニウム導入器と三フッ化ホウ素との反応器が分離されていない、導入・反応同時方式(従来技術との方法)に従って三フッ化ホウ素大過剰(4倍量)導入して三塩化ホウ素の合成を行った。反応容器は1.5mの丸底蒸留フラスコの上部に0.5mの拡大部を有するガラス容器でできており、フラスコと拡大部は内径30mm、長さ250mmのガラス管で結ばれており、三フッ化ホウ素の導入部は1.5丸底フラスコの中央部に位置している。結果は第4表に示した。

第5表

AlCl ₃ 供給量 (g/30min)	BF ₃ 供給量 (g/30min)	反応 温度 (°C)	AlCl ₃ 生成量 (g)	反応収率(%)	
				AlCl ₃ 収率 %	BF ₃ 収率 %
8.7	1.38	250	4.5	16.4	19.4

(注) 従来技術に記載の合成方法による反応収率はAlCl₃基礎の場合80%、BF₃基礎の場合20%と報告されている。上記比較例1に示した如くその結果は文献記載値によく一致した。

比較例2

昇華・反応同時方式においてAlCl₃仕込量に等モルのBF₃を一定速度で連續的に供給して合成を行った。反応装置はBF₃導入口を有する100Lの反応器上部に202の加熱空塔を有する。反応器にAlCl₃粉末を仕込み、外部加熱しながらAlCl₃に等量のBF₃を連續導入して合成を行った。この反応器に於ける空塔速度は0.04~0.1 cm/secと極めて小さい。この間にBF₃供給速度を極めて小さく維持しても収率は低い。結果を第5表に示した。

第5表

AlCl ₃ 供給量 (kg)	BF ₃ 供給量 (kg)	BF ₃ 供給速度 (kg/min)	反応 温度 (°C)	AlCl ₃ 生成量 (kg)	反応 収率 (%)	
					AlCl ₃ 収率 %	BF ₃ 収率 %
5	2.54	2.1	250	2.26	50	35
5	2.54	3.0	250	1.68	35	24
5	2.54	4.2	250	1.08	24	24

【発明の結果】

本発明法により両純度の三塩化ホウ素を極めて簡単にしかも収率良く製造することが出来、この

純度三塩化ホウ素を安価にしかも高純度で大量生産に供給することが出来る。元素三塩化ホウ素は半導体産業・光通信産業等の新興産業の進展に関連する重要な化学材料であり、LSIプロセスにおいてはアルミニウムその他のメタルのドライエッチング剤として微細加工用高純度プロセスに用いられ、シリコン單結晶その他の半導体結晶引上プロセスにおいて用いられるPBNルツボの構成材料としても重要であり、更に光ファイバー・太陽電池においても屈折率制御用ドクバントとしての需要も過渡しており、その熱ボロンナイトライド成形品原料などにもその用途は拡張されつつある。

従ってこの種の多様な用途開発に本発明法は確実に寄与するものであり、その産業上の効果は大きい。

4. 装置の簡単な説明

第1図は本発明法に用いられる装置の一例を示す。

第1図3-218917(7)

1-加熱炉	6-三塩化ホウ素
2-発生器	導入管
3-導入導入管	7-分離器
4-三塩化アルミニウム	8-冷却器
5-焼出管	9-受器
10-気相反応器	10-カラム

(以上)
特許出願人 桥本化成工業株式会社
代理人 尾 門

監査印

第1図

